

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-070565

(43)Date of publication of application : 23.03.1993

(51)Int.Cl.

C08G 61/12

(21)Application number : 03-234809

(71)Applicant : TOKYO INST OF TECHNOL

(22)Date of filing : 13.09.1991

(72)Inventor : YAMAMOTO RYUICHI
KANBARA TAKAKI

(54) POLY(QUINOLINDIYL) AND POLY(ISOQUINOLINDIYL) POLYMER, AND MANUFACTURE AND USE THEREOF

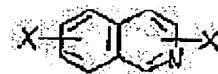
(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a heat-resistant polymer which controls electrochemical redox potential and degree of depolarization by reacting a specific quinoline or isoquinoline dihalide with an Ni (0) compd.

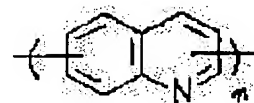
CONSTITUTION: A poly(quinolindiyl) polymer of formula III or a poly(isoquinolindiyl) polymer of formula IV having a degree of polymn. (n) of 5 or higher is manufactured by reacting a quinoline dihalide of formula I or an isoquinoline dihalide of formula II, which is obtd. by substituting halogen atoms for two hydrogen atoms at arbitrary positions of quinoline or isoquinoline, a condensed heterocyclic compd., with an Ni (0) compd. or by electrolytically reducing the dihalide in the presence of an Ni compd.



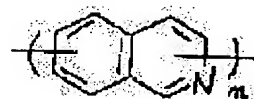
I



II



III



IV

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-70565

(43)公開日 平成5年(1993)3月23日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 G 61/12

識別記号

N L J

庁内整理番号

8215-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数7(全 14 頁)

(21)出願番号 特願平3-234809

(22)出願日 平成3年(1991)9月13日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成3年3月14日
社団法人日本化学会発行の「日本化学会第61春季年会講演予稿集」に発表

(71)出願人 391012316

東京工業大学長

東京都目黒区大岡山2丁目12番1号

(72)発明者 山本 隆一

神奈川県横浜市緑区荏田南4丁目26番18号

(72)発明者 神原 貴樹

神奈川県横浜市金沢区泥亀2丁目3番 2
棟405号

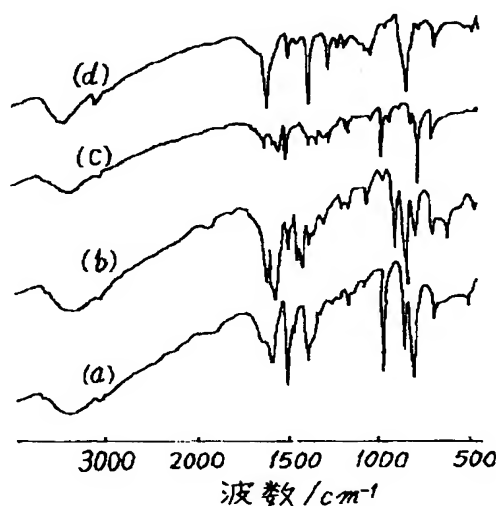
(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54)【発明の名称】 ポリ(キノリンジイル)及びポリ(イソキノリンジイル)重合体、その製造法及び利用法

(57)【要約】

【目的】 優れた耐熱性を有しかつ有機溶媒に可溶で、偏光解消度、電気化学的酸化還元電位をコントロールし得る新規なポリ(イソ)キノリンジイル重合体を提供し、その重合体を、繊維、フィルム等の成形体、エレクトロクロミック素子、電池の活物質又は電極、n型半導体、等として利用する。

【構成】 少なくとも5の重合度を有するポリ(イソ)キノリンジイル重合体。この重合体は(イソ)キノリンの任意の2カ所の水素原子をハロゲンに置換した(イソ)キノリンジハライドをゼロ価ニッケル化合物と反応させるか、ニッケル化合物の存在下に電解還元させることによって製造する。この重合体は耐熱性に優れ、有機溶媒可溶であるから、繊維、フィルムなどの乾式成形が可能であり、その構造によって偏光解消度、電気化学的酸化還元電位をコントロールすることができる。



IR スペクトル

(a) ポリ(キノリン-5,8-ジイル)

(b) ポリ(キノリン-4,7-ジイル)

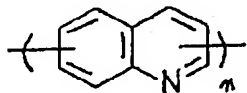
(c) ポリ(イソキノリン-1,4-ジイル)

(d) ポリ(イソキノリン-5,8-ジイル)

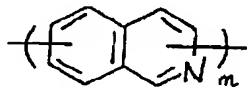
【特許請求の範囲】

【請求項1】 縮合複素環化合物であるキノリン又はイソキノリンから任意の2カ所の水素原子を除いて誘導される次の化1又は化2、

【化1】



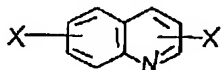
【化2】



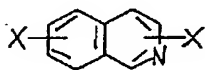
で表される2価の基を反復構成単位とし且つ重合度(n)が少なくとも5であるポリ(キノリンジイル)またはポリ(イソキノリンジイル)重合体。

【請求項2】 キノリン又はイソキノリンの任意の2カ所の水素原子をハロゲンに置換した、次の化3又は化4、

【化3】



【化4】



(式中、Xはハロゲンを表す)で示されるキノリン又はイソキノリンジハライドをゼロ価ニッケル化合物と反応させることを特徴とする化1又は化2(式中、nは5以上の整数である)で表されるポリ(キノリンジイル)またはポリ(イソキノリンジイル)重合体の製造法。

【請求項3】 キノリン又はイソキノリンの任意の2カ所の水素原子をハロゲンに置換した、化3又は化4(式中、Xはハロゲンを表す)で示されるキノリン又はイソキノリンジハライド化合物をニッケル化合物の存在下で電解還元することを特徴とする化1または化2(式中、nは5以上の整数である)で表されるポリ(キノリンジイル)またはポリ(イソキノリンジイル)重合体の製造法。

【請求項4】 縮合複素環化合物であるキノリン又はイソキノリンから任意の2カ所の水素原子を除いて誘導される化1又は化2で表される2価の基を反復構成単位とし且つ重合度(n)が5以上であるポリ(キノリンジイル)またはポリ(イソキノリンジイル)重合体よりなる繊維またはフィルム。

【請求項5】 縮合複素環化合物であるキノリン又はイソキノリンから任意の2カ所の水素原子を除いて誘導される化1又は化2で表される2価の基を反復構成単位とし且つ重合度(n)が5以上であるポリ(キノリンジイル)またはポリ(イソキノリンジイル)重合体よりなる

エレクトロクロミック素子。

【請求項6】 縮合複素環化合物であるキノリン又はイソキノリンから任意の2カ所の水素原子を除いて誘導される化1又は化2で表される2価の基を反復構成単位とし且つ重合度(n)が5以上であるポリ(キノリンジイル)またはポリ(イソキノリンジイル)重合体よりなる電池の活物質または電極。

【請求項7】 縮合複素環化合物であるキノリン又はイソキノリンから任意の2カ所の水素原子を除いて誘導される化1又は化2で表される2価の基を反復構成単位とし且つ重合度(n)が5以上であるポリ(キノリンジイル)またはポリ(イソキノリンジイル)重合体を還元剤又は電気化学的ドーピングにより還元してなるn型半導体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は縮合複素環化合物であるキノリン又はイソキノリンからそれぞれ2カ所の水素原子を除いた2価の残基を反復構成単位としてなり、可溶性を示し、優れた耐熱性及び電気化学的に活性を有するポリ(キノリンジイル)又はポリ(イソキノリンジイル)重合体[以下、これらを総称してポリ(イソ)キノリンジイル重合体という]及びその製造法並びに利用に関する。

【0002】

【従来技術】芳香環が連続して結合した構造を有するポリ(アリーレン)[例えば、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(2,5-チエニレン)、ポリ(1,4-ナフチレン)]は一般に優れた耐熱性を有する。また、それらのポリ(アリーレン)と電子受容体(AsF₅等)や電子供与体(リチウム、ナトリウム等)との付加体は導電性を有しかつ一次電池や二次電池用の活物質としての利用可能な性質を備えることが知られている[例えば、「高分子」34巻、848頁(1985)]。また、主鎖に沿った連続するπ共役系を有し且つ複素六員環単位よりなる基、例えば2,5-ピリジンジイル基を反復構成単位とする重合体を還元して生成された導電性物質が特開平1-210420号に提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来提案された殆どのポリ(アリーレン)は有機溶剤に対する溶解性が小さくかつ不融である場合が多いため利用法も限られ、それらの特徴ある機能を引き出すうえにおける問題点となっている。また前記のポリ(アリーレン)については、分子構造を工夫することにより、従来のポリ(アリーレン)にはない物性を備えた物質の開発が望まれている。例えば、従来のポリ(アリーレン)とは異なる酸化・還元電位を持ったポリ(アリーレン)を得ることができれば、それを活物質あるいは電極材として従来のポリマーバッテリー[例えば「電気化学及び工業物理化

学」54巻、306頁(1986)]とは異なる特徴を備えたポリマーバッテリーが得られる。

【0004】本発明は、これらの状況のもと、新しい分子構造を有するポリ(アリーレン)を探索すべく鋭意研究の結果完成したものである。

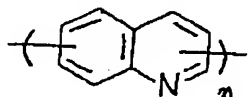
【0005】本発明の目的は、優れた耐熱性を有しかつ有機溶媒に可溶で、偏光解消度、電気化学的酸化還元電位のコントロール可能な新規なポリ(アリーレン)、特にポリ(イソ)キノリンジイル重合体を提供することにある。

【0006】本発明の別の目的はこのような新規なポリ(イソ)キノリンジイル重合体を、繊維、フィルム等の成形体、エレクトロクロミック素子、電池の活物質又は電極、n型半導体、等として利用することにある。

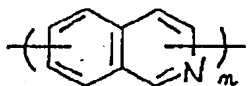
【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的は、縮合複素環化合物であるキノリン又はイソキノリンから任意の2カ所の水素原子を除いて誘導される次の化5又は化6、

【化5】



【化6】

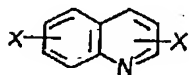


で表される2個の基を反復構成単位とし且つ重合度

(n)が5以上であるポリ(イソ)キノリンジイル重合体によって達成される。ここで、重合度(n)が5未満ではポリマーとしての十分な機能を発揮することができない。また、本発明者等は、後述の製造法によって重合度(n)が150程度のもので本発明重合体とその優れた特性並びに有用性を実験的に一応確認したが、150程度を超える重合度のものの調製及びその利用も技術的に当然期待される。

【0008】上記重合体は、キノリン又はイソキノリン[以下、これらを総称して(イソ)キノリンという]の任意の2カ所の水素原子をハロゲンに置換した、次の化7又は化8式

【化7】

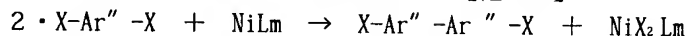


*

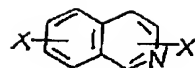


(ここで、Ar及びAr'は芳香族基を、Xはハロゲン原子を、Lは中性配位子を表し、従って、NiLmはゼロ価ニッケル化合物を表す。)

【0015】従って、分子内に2個のハロゲンを有する芳香族化合物、例えば(イソ)キノリンジハライドに等※



* 【化8】



(式中、Xはハロゲンを表す)で示される(イソ)キノリンジハライドをゼロ価ニッケル化合物と反応させることによって製造される。

【0009】又、このような重合体は化7又は化8で示される(イソ)キノリンジハライド化合物をニッケル化合物の存在下で電解還元することによっても製造することができる。

【0010】本発明の新規なポリ(イソ)キノリンジイル重合体は、その優れた特性を利用して繊維またはフィルム、エレクトロクロミック素子、電池の活物質または電極に適用され、又この重合体を還元剤又は電気化学的ドーピングにより還元してn型半導体として利用することができる。

【0011】

【作用】本書中で、「ポリ(アリーレン)」とは例えば、ポリ(p-フェニレン)又はポリ(1,4-ナフチレン)のように芳香環を反復構成単位とする重合体を意味し、又「芳香環」は例えばベンゼン環のような芳香族炭化水素の環の他にピリジンやチオフェン等の複素環をも含む。

【0012】本発明にかかるポリ(イソ)キノリンジイル重合体は、化7又は化8で示される(イソ)キノリンジハライド、例えば(イソ)キノリンクロライド又はブロマイドに有機溶媒中において等モル以上のゼロ価ニッケル化合物を加えて反応させ、脱ハロゲン化することによって取得される。好適な反応温度は室温〜約80℃の間にあり、約24時間程度で反応は完結する。上記有機溶媒としては例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、トルエン、テトラヒドロフラン等が適用可能である。

【0013】ゼロ価ニッケル化合物はハロゲン化芳香族化合物よりハロゲンをとり、芳香族基間のカップリング反応を起こさせる[例えば、「シンセシス」(Synthesis), 736頁(1984)参照]。この反応は次の化9で表わされる。

40 【0014】

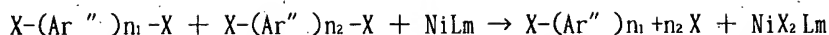
【化9】

※モル以上のゼロ価ニッケル化合物を反応させると、次の化10及び化11に示す脱ハロゲン化反応によって重合体を得られるのである。

【0016】

【化10】

【化11】

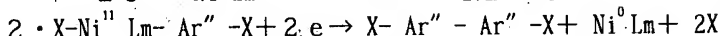
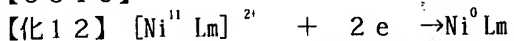


【ここで、 $X-Ar''-X$ は (イソ) キノリンハライド (X はハロゲン) を示す。】

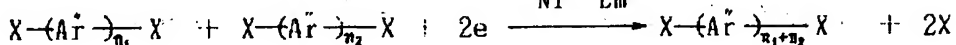
【0017】上述の反応において、ゼロ価ニッケル化合物は、重合反応を行う直前に反応系で (いわゆる *in situ*) 合成したものをそのまま用いることも、又は予め合成単離したものをを用いることもできる。かかるゼロ価ニッケル化合物は例えば、中性配位子存在下での還元反応又は配位子交換反応によって生成するニッケル錯体であり、その中性配位子としては、1, 5-シクロオクタジエン、2, 2'-ビピリジン、トリフェニルホスフィン等を例示することができる。

【0018】又、別の方法として、上記化7又は化8の (イソ) キノリンジハライドを2価のニッケル化合物の共存下で電解還元反応させると、脱ハロゲン化反応によって化5又は化6に示す (イソ) キノリンジイル重合体を得ることができる。即ち、2価ニッケル化合物は電解槽中で電解還元すれば化12の反応によってゼロ価ニッケル化合物が生成する。

【0019】



【0023】



【0024】【ここで、 $X-Ar''-X$ は (イソ) キノリンハライド (X はハロゲン) を示す。】

【0025】上記ニッケル化合物は、重合反応を行う前に予め合成単離したものをを用いても、又は電解槽中で直接、ニッケルあるいはニッケル化合物から合成したものをそのまま用いても良い。かかるニッケル化合物としては、例えばトリス (2, 2'-ビピリジン) ニッケル塩 $[Ni(bpy)_3Br_2]$ 、ジブロモビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル $[NiBr_2(PPh_3)_2]$ 等が挙げられる。

【0026】

【実施例】以下、本発明を更に具体的かつ詳細に実施例について説明する。

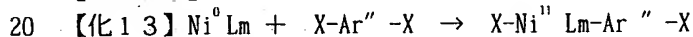
【0027】実施例1

無水のビス (アセチルアセトナト) ニッケル $[Ni(acac)_2]$ と略称する) 44mmol、1, 5-シクロオクタジエン (114.8 mmol) を 100ml のトルエンに溶解して、65.6mmol のトリエチルアルミニウムのトルエン溶液 40ml を滴下し反応させてゼロ価ニッケル錯体であるビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル $[Ni(cod)_2]$ と略称する] を合成した。この $Ni(cod)_2$ をトルエンから再結晶した。

【0028】この $Ni(cod)_2$ 4mmol を 30ml の N, N-ジメチルホルムアミドに溶解し、4mmol の 1, 5-シクロオクタジエン及び 2, 2'-ビピリジンを加え、さらに 4

* 【0020】従って、分子内に2個のハロゲンを有する芳香族化合物、即ち (イソ) キノリンジハライドを2価ニッケル化合物の存在下で電解還元すると化12の反応並びに引き続き反応系内に生ずる Ni^0Lm が関与する化13~化15に示す反応により化5又は化6の重合体を得られるのである。電解は通常次の条件で行うことが出来る。即ち、例えば N, N-ジメチルホルムアミド若しくはアセトニトリルを溶媒として使用し、支持電解質として過塩素酸テトラエチルアンモニウム若しくはテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート溶解して電解液とし、電極には白金電極、ITO 透明電極、若しくは黒鉛電極を使用する。電解液に (イソ) キノリンジハライド及び2価ニッケル錯体を溶解し、2価ニッケル化合物の還元電位 [例えばトリス (2, 2'-ビピリジン) ニッケル塩では -1.7V (Ag/Ag⁺ に対して)] で電解還元を行う。

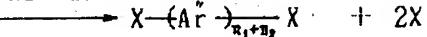
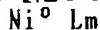
【0021】



【0022】

【化14】

※ ※ 【化15】

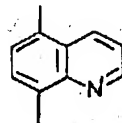


mmol の 5, 8-ジブロモキノリンを加えて、60°C の反応温度で24時間反応させた。この反応により ポリ (キノリン-5, 8-ジイル) の赤黄色の粉状重合物が得られた。この粉状重合物を濾別して取り出した後、ニッケル化合物等の不純物を除くために、下記の (イ) から (ト) の物質を用いて下記の順に各々数回粉状重合物を洗浄した。

【0029】(イ) アンモニア水 (29%)、(ロ) メタノール、(ハ) エチレンジアミン四酢酸ナトリウムの温水溶液 (pH を 3 に調整)、(ニ) アンモニア水、(ホ) メタノール-HCl (2N) 混合溶液、(ヘ) 温水、(ト) メタノール

40. 【0030】以上の洗浄が終わった後に粉状重合物を真空ラインを用いて乾燥した。この重合物の元素分析値は炭素84.3%、水素4.0%、窒素10.9%、臭素0.0%であり、

【化16】



50 を反復構成単位とする重合体の計算値 (炭素85.0%、水

7

素 3.9%、窒素11.6%)とほぼ一致した。元素分析における観測値と計算値との間の差は、主にこの重合物が高い熱安定性を有しており、元素分析に際して完全燃焼させることが容易でないことによると思われる。本実施例における重合体の収率は92%であった。

【0031】上記の重合体は、ギ酸に可溶であった。そのため、この重合体のギ酸溶液について光散乱法により分子量を測定したところ、重量平均分子量11,000(重合度約87)を有する重合体であることが判った。

【0032】また、上記重合体の赤外吸収スペクトルは下記の吸収を示した。

【0033】3028 m, 1623 m, 1577 s, 1498 vs, 1456 m, 1375 s, 1354 m, 1235 w, 1197 w, 1150 m, 1054 m, 954 vs, 838 s, 788 vs, 679 m, 499 w, 419 w. (数字は cm^{-1} 数を示した吸収位置を示す。w, m, s, vsはそれぞれ弱い吸収、中位の吸収、強い吸収、非常に強い吸収を示す。)上記の測定結果はいずれもKBrペレット中でのものである。

【0034】また、上記重合体のギ酸溶液は、紫外、可視スペクトルにおいて約345, 320, 260 nm付近に比較的シャープでかつ明瞭な山形を示す吸収極大を示した。

【0035】更に、上記重合体は高い熱安定性を示した。熱重量分析の結果、重量減少は約300℃において初めて僅かに観測された。窒素下900℃までの加熱において重量減少の割合は約18%であった。

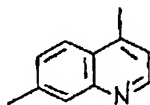
【0036】実施例2

実施例1において5, 8-ジプロモキノリンの代わりに4, 7-ジクロロキノリンを用いた他は、同様な操作を行い、ポリ(キノリン-4, 7-ジイル)の白黄色粉状重合物を得た。この粉状重合物を濾別して取り出した後、ニッケル化合物等の不純物を除くために、下記の(イ)から(ト)の物質を用いて下記の順に各々数回粉状重合物を洗浄した。

【0037】(イ)アンモニア水(29%)、(ロ)メタノール、(ハ)エチレンジアミン四酢酸ナトリウムの温水溶液(pHを3に調整)、(ニ)アンモニア水、(ホ)メタノール-HCl(2N)混合溶液、(ヘ)温水、(ト)メタノール

【0038】以上の洗浄が終わった後に粉状重合物を真空ラインを用いて乾燥した。この重合物の元素分析値は炭素83.5%、水素4.2%、窒素10.9%、臭素0.0%であり、

【化17】



を反復構成単位とする重合体の計算値(炭素85.0%、水素3.9%、窒素11.6%)とほぼ一致した。元素分析における観測値と計算値との間の差は、主にこの重合物が高

8

い熱安定性を有しており、元素分析に際して完全燃焼させることが容易でないことによると思われる。本実施例における重合体の収率は98%であった。

【0039】上記の重合体は、ギ酸及びクロロホルムに可溶であった。そのため、この重合体のクロロホルム溶液及びギ酸溶液についてゲルパーメーションクロマトグラフ(GPC)により分子量を測定したところ、GPCの結果では数平均分子量7,900(重合度約62)を有する重合体であることが判った。

【0040】また、上記重合体の赤外吸収スペクトルは下記の吸収を示した。

【0041】3042 m, 1614 s, 1577 s, 1558 s, 1490 m, 1450 w, 1444 m, 1411 m, 1373 w, 1292 w, 1186 w, 1151 w, 1057 m, 953 w, 892 s, 824 vs, 796 m, 781 s, 683 s, 613 m, 452 w. (数字は cm^{-1} 数を示した吸収位置を示す。w, m, s, vsはそれぞれ弱い吸収、中位の吸収、強い吸収、非常に強い吸収を示す。)上記の測定結果はいずれもKBrペレット中でのものである。

【0042】また、上記重合体のギ酸溶液は、紫外、可視スペクトルにおいて約340, 280nm付近に比較的シャープでかつ明瞭な山形を示す吸収極大を示した。

【0043】更に、上記重合体は高い熱安定性を示した。熱重量分析の結果、重量減少は約320℃において初めて僅かに観測された。窒素下900℃までの加熱において重量減少の割合は約17%であった。

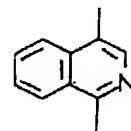
【0044】実施例3

実施例1において5, 8-ジプロモキノリンの代わりに1, 4-ジプロモイソキノリンを用いた他は、同様な操作を行い、ポリ(イソキノリン-1, 4-ジイル)の淡黄色粉状重合物を得た。この粉状重合物を濾別して取り出した後、ニッケル化合物等の不純物を除くために、下記の(イ)から(ト)の物質を用いて下記の順に各々数回粉状重合物を洗浄した。

【0045】(イ)アンモニア水(29%)、(ロ)メタノール、(ハ)エチレンジアミン四酢酸ナトリウムの温水溶液(pHを3に調整)、(ニ)アンモニア水、(ホ)メタノール-HCl(2N)混合溶液、(ヘ)温水、(ト)メタノール

【0046】以上の洗浄が終わった後に粉状重合物を真空ラインを用いて乾燥した。この重合物の元素分析値は炭素83.5%、水素4.0%、窒素10.6%、臭素0.03%であり、

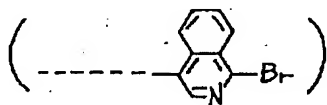
【化18】



を反復構成単位とする重合体の計算値(炭素85.0%、水

素 3.9%、窒素11.6%) とほぼ一致した。元素分析における観測値と計算値との間の差は、主にこの重合物が高い熱安定性を有しており、元素分析に際して完全燃焼させることが容易でないことによると思われる。観測値で得られた臭素は重合体の化19に示すような未反応末端

【化19】



によるものと考えられる。本実施例における重合体の収率は95%であった。

【0047】上記の重合体は、ギ酸及びクロロホルムに可溶であった。そのため、この重合体のクロロホルム溶液及びギ酸溶液について GPC及び光散乱法により分子量を測定したところ、GPC の結果では数平均分子量 2,600 (重合度約21)、光散乱法の結果では重量平均分子量 2,000 (重合度約16) を有する重合体であることが判った。

【0048】また、上記重合体の赤外吸収スペクトルは下記の吸収を示した。

【0049】3042 m, 1613 s, 1570 m, 1539 s, 1501 vs, 1450 w, 1368 m, 1333 m, 1287m, 1253 m, 1161 m, 1143 m, 1022 w, 965 vs, 915 m, 870 w, 796 m, 761vs, 629 s, 461 w, 429 w. (数字は cm^{-1} 数を示した吸収位置を示す。w, m, s, vsはそれぞれ弱い吸収、中位の吸収、強い吸収、非常に強い吸収を示す。) 上記の測定結果はいずれも KBrペレット中でのものである。

【0050】また、上記重合体のギ酸溶液は、紫外、可視スペクトルにおいて約370, 260nm付近に比較的シャープでかつ明瞭な山形を示す吸収極大を示した。

【0051】更に、上記重合体は高い熱安定性を示した。熱重量分析の結果、重量減少は約300℃において初めて僅かに観測された。窒素下900℃までの加熱において重量減少の割合は約17%であった。

【0052】実施例4

15 cm^3 の N, N-ジメチルホルムアミドに0.3 mmolの 1, 4-ジプロモイソキノリンと0.15 mmol のトリス (2, 2'-ビピリジン) ニッケル塩

[Ni(bpy)₃Br₂]、3.75 mmol の過塩素酸テトラエチルアンモニウム

[(C₂H₅)₄NC10₄] を溶解し、電解溶液を調製した。これを、陰極として白金板 (1×2 cm=2 cm^2)、参照極として銀電極を取り付けた電解槽に入れ、重合温度60℃、電解電位-1.7V (Ag/Ag⁺ に対しての電位、以下同様) で16時間電解重合を行うと、陽極上に黄色膜状重合物 [ポリ (イソキノリン-1, 4-ジイル)] が得られた。この膜状重合物を取り出した後、ニッケル化合物等の不純物を除くために、下記の (イ) ないし (ト) の物

質を用いて下記の順に各々数回膜状重合物を洗浄した。

【0053】(イ) アンモニア水 (29%)、(ロ) メタノール、(ハ) エチレンジアミン四酢酸ナトリウムの温水溶液 (pHを3に調整)、(ニ) アンモニア水、(ホ) メタノール-HCl (2 N) 混合溶液、(ヘ) 温水、(ト) メタノール

【0054】以上の洗浄が終わった後に膜状重合物を真空ラインを用いて乾燥した。この重合体の赤外吸収スペクトルは下記の吸収を示した。

10 【0055】3048 m, 1614 s, 1571 m, 1543 s, 1504 vs, 1449 w, 1372 m, 1333 m, 1283m, 1254 m, 1161 m, 1144 m, 1024 w, 965 vs, 914 m, 870 w, 796 m, 763vs, 629 s, 462 w, 425 w. (数字は cm^{-1} 数を示した吸収位置を示す。w, m, s, vsはそれぞれ弱い吸収、中位の吸収、強い吸収、非常に強い吸収を示す。) 上記の測定結果はいずれも KBrペレット中でのものである。

20 【0056】また、上記重合体のギ酸溶液は、紫外、可視スペクトルにおいて約 370, 260nm付近に比較的シャープでかつ明瞭な山形を示す吸収極大を示した。

【0057】これらのスペクトルデータは、得られた黄色膜状重合物が、実施例1において得られた化16を反復構成単位とする重合体と同一のものであることを示している。

【0058】実施例5

レーザー光の光散乱法により、実施例1で得たポリ (キノリン-5, 8-ジイル) 及びポリ (キノリン-4, 7-ジイル) 重合体のギ酸溶液について、それぞれ偏光解消度を求めた。偏光解消度 ρ のうち ρ_v なる値は、下記の数1および数2により重合体の長軸方向の分極率 (α_1) 及び重合体の短軸方向の分極率 (α_2) と関係付けられる。

【数1】

$$\rho_v = \frac{3 \delta^2}{5 + 4 \delta^2}$$

【数2】

$$\delta^2 = \left(\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + 2 \alpha_2} \right)^2$$

40 従って、 $\alpha_1 \gg \alpha_2$ の条件では、 $\delta^2 = 1$ となり、 ρ_v は $1/3$ となる。

【0059】実施例1で得たポリ (キノリン-5, 8-ジイル) 及び実施例2で得たポリ (キノリン-4, 7-ジイル) 重合体についての ρ_v の値はそれぞれ $\rho_v \geq 0.33$, $\rho_v \leq 0.01$ の値を示した。このように、ポリ (キノリン-5, 8-ジイル) の ρ_v が非常に大きい事実は、高分子主鎖に沿っての分極率 (α_1) が非常に大きいことを示しており、ポリマーの構造が剛直な線状であることを示している。これに対し、ポリ (キノリン-4, 7

- ジイル) の ρ_v が非常に小さい事実は、重合体の長軸方向の分極率 (α_1) と短軸方向の分極率 (α_2) に差が殆どないことを示しており、ポリマーの構造がランダムコイル状であることしめしている。尚、 ρ_v の測定はいずれも重合体のギ酸溶液について行った。

【0060】実施例6

実施例3で得たポリ(イソキノリン-1, 4-ジイル)重合体のクロロホルム溶液を白金板上にひろげ、クロロホルムを蒸発法により除くことにより重合体のフィルムを得た。この重合体フィルムについて0.1mol/lの(C_2H_5)₄NClO₄を含むアセトニトリル溶液中でサイクリックボルタモグラムを測定した。その結果、当該重合体は、Ag/Ag⁺に対して約-2.1Vでドーピングされ、逆方向の掃引においては約-2.0V (Ag/Ag⁺ に対しての電位) で脱ドーピングされることが分かった。ドーピングに際しては重合体の色は、淡黄色から赤紫色に変色し、脱ドーピングでは逆の変色が見られた。このような、電気化学的挙動及び変色現象は、本発明の重合体が電気化学的に活性で、バッテリー用電極及びエレクトロクロミズムを示す材料として使用可能なことを示している。

【0061】また、本発明のポリ(イソキノリン-1, 4-ジイル)重合体で得られたドーピング、脱ドーピング電位は、ポリ(ピリジン-2, 5-ジイル)で得られる電位とほぼ同じ値であった。ポリ(ピリジン-2, 5-ジイル)はこの電位でn型にドーピングされる代表的な化合物であり、また本発明の重合体はポリ(ピリジン-2, 5-ジイル)と基本的に類似の π 共役系を持つので、上記電気化学的ドーピングにおいてもn型へのドーピングが起こっているものと考えられる。また、本発明のポリ(イソキノリン-1, 4-ジイル)重合体を、ソジウムナフタリド(ナフタレンとナトリウムの反応物)を含む溶液に浸すと、淡黄色から紫ないし赤紫色へと変色し、電気化学的ドーピングにおける場合と同様の色の変化が見られた。生成したポリ(イソキノリン-1, 4-ジイル)重合体とナトリウムイオンの付加体を加圧下、圧縮成形して得られた固形物は、室温において $1.8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ (ジーメンズ・毎センチメートル) の導電性を有する半導体であることが分かった。ソジウムナフタリドは π 共役系高分子をn型にドーピングさせる代表的な化合物であり、上記電気化学的ドーピングと同様n

型ドーピングが起こっているものと考えられる。

【0062】

【発明の効果】本発明のポリ(イソ)キノリンジイル重合体は、耐熱性を有し、有機溶媒に可溶であるから、適宜な有機溶媒に溶かして得られる溶液を利用して繊維、フィルム等への乾式成形が可能である。又、その構造によって偏光解消度、電気化学的酸化還元電位をコントロールすることができるなど、従来のポリアリーレンにない優れた特性を有する。

【0063】又、本発明の方法によれば、脱離基であるハロゲン基の結合位置によりモノマーの結合位置を正確に決めることが出来、結合位置が異なる種々のポリ(イソ)キノリン類を随意に合成することができる。即ち、5, 8-ジクロロキノリン、4, 7-ジクロロキノリン、1, 4-ジクロロイソキノリンおよび5, 8-ジクロロイソキノリンより前記実施例1の方法に準じてそれぞれ得た重合体(a), (b), (c)及び(d)のIRスペクトルを図1に示す。いずれも縮合複素環であるキノリン環およびイソキノリン環に特有の吸収が見られるが、C-H面外変角振動及び環伸縮振動に基づく吸収ピークは僅かずつ異なる。これらの吸収ピークはそれぞれのモノマーのスペクトルと良い一致を示した。又、得られたポリマーはいずれもギ酸やクロロホルム等に可溶であり、各ポリマーの¹H-NMRスペクトルでは7-10ppmにキノリン及びイソキノリン環プロトンのピークが観測された。又、¹³C-NMRでも、120-160 ppmにキノリン環及びイソキノリン環カーボンのピークが観察された。図2にポリ(キノリン-4, 7-ジイル)の¹³C-NMRスペクトルを示す。これらの結果から、結合位置を制御したポリ(イソ)キノリン類が得られることが分かる。

【図面の簡単な説明】

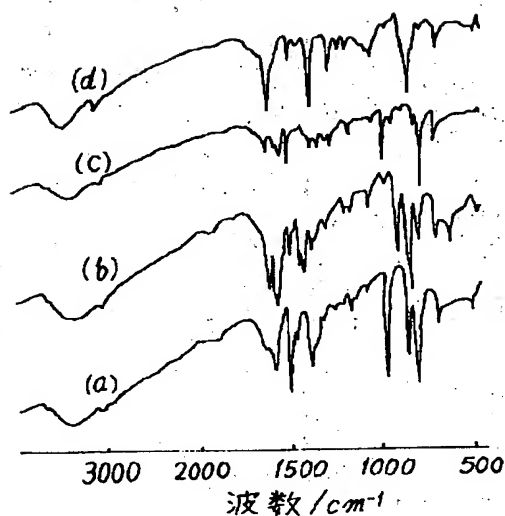
【図1】本発明の各重合体のIRスペクトルを示す線図である。

【図2】本発明の重合体の一例の¹³C-NMRスペクトルを示す線図である。

【符号の説明】

- a ポリ(キノリン-5, 8-ジイル)
- b ポリ(キノリン-4, 7-ジイル)
- c ポリ(イソキノリン-1, 4-ジイル)
- d ポリ(イソキノリン-5, 8-ジイル)

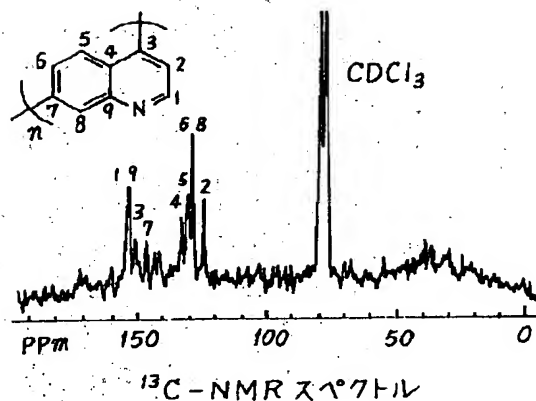
【図1】



IR スペクトル

- (a) ポリ(キノリン-5,8-ジイル)
 (b) ポリ(キノリン-4,7-ジイル)
 (c) ポリ(イソキノリン-1,4-ジイル)
 (d) ポリ(イソキノリン-5,8-ジイル)

【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成4年3月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は縮合複素環化合物であるキノリン又はイソキノリンからそれぞれ2カ所の水素原子を除いた2価の残基を反復構成単位としてなり、可溶性を示し、優れた耐熱性及び電気化学的に活性を有するポリ(キノリンジイル)又はポリ(イソキノリンジイル)重合体〔以下、これらを総称してポリ(イソ)キノリンジイル重合体という〕及びその製造法並びに利用に関する。

【0002】

【従来の技術】芳香環が連続して結合した構造を有するポリ(アリーレン)〔例えば、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(2,5-チエニレン)、ポリ(1,4-ナフチレン)〕は一般に優れた耐熱性を有する。また、それらのポリ(アリーレン)と電子受容体(AsF₅等)や電子供与体(リチウム、ナトリウム等)との付加体は導電性を有しかつ一次電池や二次電池用の活物質としての利

用可能な性質を備えることが知られている〔例えば、「高分子」34巻、848頁(1985)〕。また、主鎖に沿った連続するπ共役系を有し且つ複素六員環単位よりなる基、例えば2,5-ピリジンジイル基を反復構成単位とする重合体を還元して生成された導電性物質が特開平1-210420号に提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来提案された殆どのポリ(アリーレン)は有機溶剤に対する溶解性が小さくかつ不融である場合が多いため利用法も限られ、それらの特徴ある機能を引き出すうえにおける問題点となっている。また前記のポリ(アリーレン)については、分子構造を工夫することにより、従来のポリ(アリーレン)にはない物性を備えた物質の開発が望まれている。例えば、従来のポリ(アリーレン)とは異なる酸化・還元電位を持ったポリ(アリーレン)を得ることができれば、それを活物質あるいは電極材として従来のポリマーバッテリー〔例えば「電気化学及び工業物理化学」54巻、306頁(1986)〕とは異なる特徴を備えたポリマーバッテリーが得られる。

【0004】本発明は、これらの状況のもと、新しい分子構造を有するポリ(アリーレン)を探索すべく鋭意研究の結果完成したものである。

【0005】本発明の目的は、優れた耐熱性を有しかつ

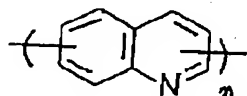
有機溶媒に可溶で、偏光解消度、電気化学的酸化還元電位のコントロール可能な新規なポリ(アリーレン)、特にポリ(イソ)キノリンジイル重合体を提供するにある。

【0006】本発明の別の目的はこのような新規なポリ(イソ)キノリンジイル重合体を、繊維、フィルム等の成形体、エレクトロクロミック素子、電池の活物質又は電極、n型半導体、等として利用するにある。

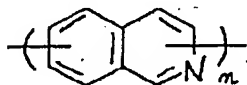
【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的は、縮合複素環化合物であるキノリン又はイソキノリンから任意の2カ所の水素原子を除いて誘導される次の化5又は化6、

【化5】



【化6】

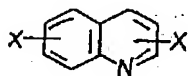


で表される2価の基を反復構成単位とし且つ重合度

(n)が5以上であるポリ(イソ)キノリンジイル重合体によって達成される。ここで、重合度(n)が5未満ではポリマーとしての十分な機能を発揮することができない。また、本発明者等は、後述の製造法によって重合度(n)が200程度のものまでの本発明重合体とその優れた特性並びに有用性を実験的に一応確認したが、200程度を越える重合度のものの調製及びその利用も技術的に当然期待される。

【0008】上記重合体は、キノリン又はイソキノリン[以下、これらを総称して(イソ)キノリンという]の任意の2カ所の水素原子をハロゲンに置換した、次の化7又は化8式

【化7】

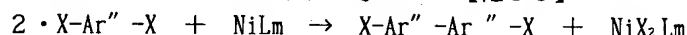


【化8】

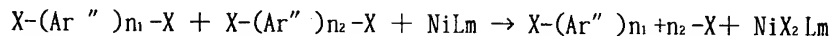


(ここで、Ar及びAr'は芳香族基を、Xはハロゲン原子を、Lは中性配位子を表し、従って、NiLmはゼロ価ニッケル化合物を表す。)

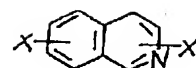
【0015】従って、分子内に2個のハロゲンを有する芳香族化合物、例えば(イソ)キノリンジハライドに等※



【化11】



*



(式中、Xはハロゲンを表す)で示される(イソ)キノリンジハライドをゼロ価ニッケル化合物と反応させることによって製造される。

【0009】又、このような重合体は化7又は化8で示される(イソ)キノリンジハライド化合物をニッケル化合物の存在下で電解還元することによっても製造することができる。

【0010】本発明の新規なポリ(イソ)キノリンジイル重合体は、その優れた特性を利用して繊維またはフィルム、エレクトロクロミック素子、電池の活物質または電極に適用され、又この重合体を還元剤又は電気化学的ドーピングにより還元してn型半導体として利用することができる。

【0011】

【作用】本書中で、「ポリ(アリーレン)」とは例えば、ポリ(p-フェニレン)又はポリ(1,4-ナフチレン)のように芳香環を反復構成単位とする重合体を意味し、又「芳香環」は例えばベンゼン環のような芳香族炭化水素の環の他にピリジンやチオフェン等の複素環をも含む。

【0012】本発明にかかるポリ(イソ)キノリンジイル重合体は、化7又は化8で示される(イソ)キノリンジハライド、例えば(イソ)キノリンクロライド又はブロマイドに有機溶媒中において等モル以上のゼロ価ニッケル化合物を加えて反応させ、脱ハロゲン化することによって取得される。好適な反応温度は室温〜約80℃の間にあり、約24時間程度で反応は完結する。上記有機溶媒としては例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、トルエン、テトラヒドロフラン等が適用可能である。

【0013】ゼロ価ニッケル化合物はハロゲン化芳香族化合物よりハロゲンをとり、芳香族基間のカップリング反応を起こさせる[例えば、「シンセシス」(Synthesis), 736頁(1984)参照]。この反応は次の化9で表わされる。

【0014】

【化9】

※モル以上のゼロ価ニッケル化合物を反応させると、次の化10及び化11に示す脱ハロゲン化反応によって重合体を得られるのである。

【0016】

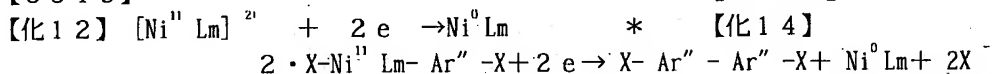
【化10】

【ここで、 $X-Ar''-X$ は (イソ) キノリンハライド (X はハロゲン) を示す。】

【0017】 上述の反応において、ゼロ価ニッケル化合物は、重合反応を行う直前に反応系で (いわゆる *in situ*) 合成したものをそのまま用いることも、又は予め合成単離したものをを用いることもできる。かかるゼロ価ニッケル化合物は例えば、中性配位子存在下での還元反応又は配位子交換反応によって生成するニッケル錯体であり、その中性配位子としては、1, 5-シクロオクタジエン、2, 2'-ビピリジン、トリフェニルホスフィン等を例示することができる。

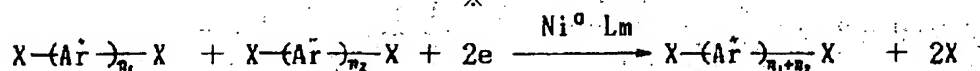
【0018】 又、別の方法として、上記化7又は化8の (イソ) キノリンジハライドを2価のニッケル化合物の共存下で電解還元反応させると、脱ハロゲン化反応によって化5又は化6に示す (イソ) キノリンジイル重合体を得ることができる。即ち、2価ニッケル化合物は電解槽中で電解還元すれば化12の反応によってゼロ価ニッケル化合物が生成する。

【0019】



【0023】

【化15】



【0024】 【ここで、 $X-Ar''-X$ は (イソ) キノリンハライド (X はハロゲン) を示す。】

【0025】 上記ニッケル化合物は、重合反応を行う前に予め合成単離したものをを用いても、又は電解槽中で直接、ニッケルあるいはニッケル化合物から合成したものをそのまま用いても良い。かかるニッケル化合物としては、例えばトリス (2, 2'-ビピリジン) ニッケルプロマイド $[Ni(bpy)_3 Br_2]$ 、ジプロモビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル $[NiBr_2 (PPh_3)_2]$ 等が挙げられる。

【0026】

【実施例】 以下、本発明を更に具体的かつ詳細に実施例について説明する。

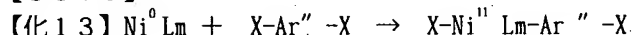
【0027】 実施例1

無水のビス (アセチルアセトナト) ニッケル $[Ni(acac)_2]$ と略称する] 44mmol、1, 5-シクロオクタジエン (114.8 mmol) を 100ml のトルエンに溶解して、65.6mmol のトリエチルアルミニウムのトルエン溶液 40ml を滴下し反応させてゼロ価ニッケル錯体であるビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル $[Ni(cod)_2]$ と略称する] を合成した。この $Ni(cod)_2$ をトルエンから再結晶した。

【0028】 この $Ni(cod)_2$ 4mmol を 30ml の N, N-ジメチルホルムアミドに溶解し、4mmol の 1, 5-シクロオクタジエン及び 2, 2'-ビピリジンを加え、さらに 4

* 【0020】 従って、分子内に2個のハロゲンを有する芳香族化合物、即ち (イソ) キノリンジハライドを2価ニッケル化合物の存在下で電解還元すると化12の反応並びに引き続き反応系内に生ずる $Ni^0 Lm$ が関与する化13～化15に示す反応により化5又は化6の重合体得られるのである。電解は通常次の条件で行うことが出来る。即ち、例えば N, N-ジメチルホルムアミド若しくはアセトニトリルを溶媒として使用し、支持電解質として過塩素酸テトラエチルアンモニウム若しくはテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレーートを溶解して電解液とし、電極には白金電極、ITO 透明電極、若しくは黒鉛電極を使用する。電解液に (イソ) キノリンジハライド及び2価ニッケル錯体を溶解し、2価ニッケル化合物の還元電位 [例えばトリス (2, 2'-ビピリジン) ニッケル塩では -1.7V (Ag/Ag^+ に対して)] で電解還元を行う。

【0021】



【0022】

【化14】

※

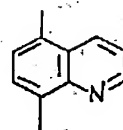
※

mmol の 5, 8-ジプロモキノリンを加えて、60°C の反応温度で24時間反応させた。この反応により ポリ (キノリン-5, 8-ジイル) の赤黄色の粉状重合体得られた。この粉状重合物を濾別して取り出した後、ニッケル化合物等の不純物を除くために、下記の (イ) から (ヘ) の物質を用いて下記の順に各々数回粉状重合物を洗浄した。

【0029】 (イ) アンモニア水 (29%)、(ロ) メタノール、(ハ) エチレンジアミン四酢酸ナトリウムの温水溶液 (pH を 3 に調整)、(ニ) アンモニア水、(ホ) 温水、(ヘ) メタノール

【0030】 以上の洗浄が終わった後に粉状重合物を真空ラインを用いて乾燥した。この重合体の元素分析値は炭素 84.3%、水素 4.0%、窒素 10.9%、臭素 0.0% であり、

【化16】



を反復構成単位とする重合体の計算値 (炭素 85.0%、水素 3.9%、窒素 11.6%) とほぼ一致した。元素分析にお

ける観測値と計算値との間の差は、主にこの重合物が高い熱安定性を有しており、元素分析に際して完全燃焼させることが容易でないことによると思われる。本実施例における重合体の収率は92%であった。

【0031】上記の重合体は、ギ酸に可溶であった。そのため、この重合体のギ酸溶液について光散乱法により分子量を測定したところ、重量平均分子量11,000（重合度約87）を有する重合体であることが判った。

【0032】また、上記重合体の赤外吸収スペクトルは下記の吸収を示した。

【0033】3028 m, 1623 m, 1577 s, 1498 vs, 1456 m, 1375 s, 1354 m, 1235 w, 1197w, 1150 m, 1054 m, 954 vs, 838 s, 788 vs, 679 m, 499 w, 419 w. (数字は cm^{-1} 数を示した吸収位置を示す。w, m, s, vsはそれぞれ弱い吸収、中位の吸収、強い吸収、非常に強い吸収を示す。) 上記の測定結果はいずれもKBrペレット中でのものである。

【0034】また、上記重合体のギ酸溶液は、紫外、可視スペクトルにおいて約345, 320, 260 nm付近に比較的シャープでかつ明瞭な山形を示す吸収極大を示した。

【0035】更に、上記重合体は高い熱安定性を示した。熱重量分析の結果、重量減少は約300℃において初めて僅かに観測された。窒素下900℃までの加熱において重量減少の割合は約18%であった。

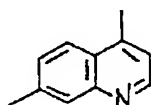
【0036】実施例2

実施例1において5, 8-ジプロモキノリンの代わりに4, 7-ジクロロキノリンを用いた他は、同様な操作を行い、ポリ(キノリン-4, 7-ジイル)の白黄色粉状重合物を得た。この粉状重合物を濾別して取り出した後、ニッケル化合物等の不純物を除くために、下記の(イ)から(ヘ)の物質を用いて下記の順に各々数回粉状重合物を洗浄した。

【0037】(イ) アンモニア水(29%)、(ロ) メタノール、(ハ) エチレンジアミン四酢酸ナトリウムの温水溶液(pHを3に調整)、(ニ) アンモニア水、(ホ) 温水、(ヘ) メタノール

【0038】以上の洗浄が終わった後に粉状重合物を真空ラインを用いて乾燥した。この重合物の元素分析値は炭素83.5%、水素4.2%、窒素10.9%、塩素0.0%であり、

【化17】



を反復構成単位とする重合体の計算値(炭素85.0%、水素3.9%、窒素11.6%)とほぼ一致した。元素分析における観測値と計算値との間の差は、主にこの重合物が高い熱安定性を有しており、元素分析に際して完全燃焼させることが容易でないことによると思われる。本実施例に

せることが容易でないことによると思われる。本実施例における重合体の収率は98%であった。

【0039】上記の重合体は、ギ酸及びクロロホルムに可溶であった。そのため、この重合体のクロロホルム溶液についてゲルパーメーションクロマトグラフ(GPC)により分子量を測定したところ、数平均分子量7,900(重合度約62)を有する重合体であることが判った。

【0040】また、上記重合体の赤外吸収スペクトルは下記の吸収を示した。

【0041】3042 m, 1614 s, 1577 s, 1558 s, 1490 m, 1450 w, 1444 m, 1411 m, 1373 w, 1292 w, 1186 w, 1151 w, 1057 m, 953 w, 892 s, 824 vs, 796 m, 781 s, 683 s, 613 m, 452 w. (数字は cm^{-1} 数を示した吸収位置を示す。w, m, s, vsはそれぞれ弱い吸収、中位の吸収、強い吸収、非常に強い吸収を示す。) 上記の測定結果はいずれもKBrペレット中でのものである。

【0042】また、上記重合体のギ酸溶液は、紫外、可視スペクトルにおいて約340, 280nm付近に比較的シャープでかつ明瞭な山形を示す吸収極大を示した。

【0043】更に、上記重合体は高い熱安定性を示した。熱重量分析の結果、重量減少は約320℃において初めて僅かに観測された。窒素下900℃までの加熱において重量減少の割合は約17%であった。

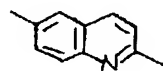
【0044】実施例3

実施例1において5, 8-ジプロモキノリンの代わりに2, 6-ジクロロキノリンを用いた他は、同様の操作を行い、ポリ(キノリン-2, 6-ジイル)のやまぶき色粉状重合物を得た。この粉状重合物を濾別して取り出した後、ニッケル化合物等の不純物を除くために、下記の(イ)から(ヘ)の物質を用いて下記の順に各々数回粉状重合物を洗浄した。

【0045】(イ) アンモニア水(29%)、(ロ) メタノール、(ハ) エチレンジアミン四酢酸ナトリウムの温水溶液、(pHを3に調整)、(ニ) アンモニア水、(ホ) 温水、(ヘ) メタノール

【0046】以上の洗浄が終わった後に粉状重合物を真空ラインを用いて乾燥した。この重合物の元素分析値は炭素84.8%、水素4.0%、窒素11.1%、塩素0.0%であり、下式

【化18】



を反復構成単位とする重合体の計算値(炭素85.0%、水素3.9%、窒素11.6%)とほぼ一致した。元素分析における観測値と計算値の間の差は、主にこの重合物が高い熱安定性を有しており、元素分析に際して完全燃焼させることが容易でないことによると思われる。本実施例に

おける重合体の収率はほぼ 100%であった。

【0047】上記の重合体は、ギ酸に可溶であった。そのため、この重合体のギ酸溶液について光散乱法により分子量を測定したところ、重量平均分子量15000（重合度約118）を有する重合体であることがわかった。

【0048】また、上記重合体の赤外吸収スペクトルは下記の吸収を示した。

【0049】3050 m, 1583 s, 1548 m, 1476 s, 1456 m, 1355 w, 1294 w, 1192 s, 1130 m, 1058 s, 882 s, 828 vs, 771 w, 658 m, 481 m（数字は cm^{-1} 数を示した吸収位置を示す。w, m, s, vsは各々弱い吸収、中位の吸収、強い吸収、非常に強い吸収を示す。）上記の測定結果はいずれもKBrペレット中でのものである。

【0050】また、上記重合体のギ酸溶液は、紫外、可視スペクトルにおいて約436, 293nm付近に比較的シャープでかつ明瞭な山形を示す吸収極大を示した。更に、上記重合体は高い熱安定性を示した。熱重量分析の結果、重量減少は約170℃において始めて僅かに観測された。窒素下900℃までの加熱において重量減少の割合は約28%であった。

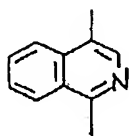
【0051】実施例4

実施例1において5, 8-ジプロモキノリンの代わりに1, 4-ジプロモイソキノリンを用いた他は、同様な操作を行い、ポリ（イソキノリン-1, 4-ジイル）の淡黄色粉状重合物を得た。この粉状重合物を濾別して取り出した後、ニッケル化合物等の不純物を除くために、下記の（イ）から（ヘ）の物質を用いて下記の順に各々数回粉状重合物を洗浄した。

【0052】（イ）アンモニア水（29%）、（ロ）メタノール、（ハ）エチレンジアミン四酢酸ナトリウムの温水溶液（pHを3に調整）、（ニ）アンモニア水、（ホ）温水、（ヘ）メタノール

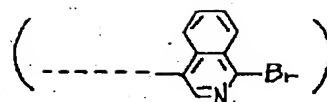
【0053】以上の洗浄が終わった後に粉状重合物を真空ラインを用いて乾燥した。この重合物の元素分析値は炭素83.5%、水素4.0%、窒素10.6%、臭素0.03%であり、

【化19】



を反復構成単位とする重合体の計算値（炭素85.0%、水素3.9%、窒素11.6%）とほぼ一致した。元素分析における観測値と計算値との間の差は、主にこの重合体が高い熱安定性を有しており、元素分析に際して完全燃焼させることが容易でないことによると思われる。観測値で得られた臭素は重合体の化19に示すような未反応末端

【化20】



によるものと考えられる。本実施例における重合体の収率は95%であった。

【0054】上記の重合体は、ギ酸及びクロロホルムに可溶であった。そのため、この重合体のクロロホルム溶液及びギ酸溶液についてGPC及び光散乱法により分子量を測定したところ、GPCの結果では数平均分子量2,600（重合度約21）、光散乱法の結果では重量平均分子量2,000（重合度約16）を有する重合体であることが判った。

【0055】また、上記重合体の赤外吸収スペクトルは下記の吸収を示した。

【0056】3042 m, 1613 s, 1570 m, 1539 s, 1501 vs, 1450 w, 1368 m, 1333 m, 1287 m, 1253 m, 1161 m, 1143 m, 1022 w, 965 vs, 915 m, 870 w, 796 m, 761 vs, 629 s, 461 w, 429 w.（数字は cm^{-1} 数を示した吸収位置を示す。w, m, s, vsはそれぞれ弱い吸収、中位の吸収、強い吸収、非常に強い吸収を示す。）上記の測定結果はいずれもKBrペレット中でのものである。

【0057】また、上記重合体のギ酸溶液は、紫外、可視スペクトルにおいて約370, 260nm付近に比較的シャープでかつ明瞭な山形を示す吸収極大を示した。

【0058】更に、上記重合体は高い熱安定性を示した。熱重量分析の結果、重量減少は約300℃において初めて僅かに観測された。窒素下900℃までの加熱において重量減少の割合は約17%であった。

【0059】実施例5

15 cm^3 のN, N-ジメチルホルムアミドに0.3 mmolの1, 4-ジプロモイソキノリンと0.15 mmolのトリス（2, 2'-ビピリジン）ニッケル塩

$[\text{Ni}(\text{bpy})_3\text{Br}_2]$ 、3.75 mmolの過塩素酸テトラエチルアンモニウム

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4]$ を溶解し、電解溶液を調製した。これを、陽極及び陰極として白金板（ $1 \times 2 \text{ cm} = 2 \text{ cm}^2$ ）、参照極として銀電極を取り付けた電解槽に入れ、重合温度60℃、電解電位-1.7V（ Ag/Ag^+ に対しての電位、以下同様）で16時間電解重合を行うと、陰極上に黄色膜状重合体【ポリ（イソキノリン-1, 4-ジイル）】が得られた。この膜状重合物を取り出した後、ニッケル化合物等の不純物を除くために、下記の（イ）ないし（ヘ）の物質を用いて下記の順に各々数回膜状重合物を洗浄した。

【0060】（イ）アンモニア水（29%）、（ロ）メタノール、（ハ）エチレンジアミン四酢酸ナトリウムの温水溶液（pHを3に調整）、（ニ）アンモニア水、（ホ）

温水、(へ)メタノール

【0061】以上の洗浄が終わった後に膜状重合物を真空ラインを用いて乾燥した。この重合体の赤外吸収スペクトルは下記の吸収を示した。

【0062】3048 m, 1614 s, 1571 m, 1543 s, 1504 vs, 1449 w, 1372 m, 1333 m, 1283m, 1254 m, 1161 m, 1144 m, 1024 w, 965 vs, 914 m, 870 w, 796 m, 763vs, 629 s, 462 w, 425 w. (数字は cm^{-1} 数を示した吸収位置を示す。w, m, s, vsはそれぞれ弱い吸収、中位の吸収、強い吸収、非常に強い吸収を示す。)上記の測定結果はいずれもKBrペレット中でのものである。

【0063】また、上記重合体のギ酸溶液は、紫外、可視スペクトルにおいて約370, 260nm付近に比較的シャープでかつ明瞭な山形を示す吸収極大を示した。

【0064】これらのスペクトルデータは、得られた黄色膜状重合物が、実施例4において得られた化19を反復構成単位とする重合体と同一のものであることを示している。

【0065】実施例6

レーザー光の光散乱法により、実施例1で得たポリ(キノリン-5, 8-ジイル)及びポリ(キノリン-4, 7-ジイル)重合体のギ酸溶液について、それぞれ偏光解消度を求めた。偏光解消度 ρ のうち ρ_v なる値は、下記の数1および数2により重合体の長軸方向の分極率(α_1)及び重合体の短軸方向の分極率(α_2)と関係付けられる。

【数1】

$$\rho_v = \frac{3\delta^2}{5 + 4\delta^2}$$

【数2】

$$\delta^2 = \left(\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\alpha_1 + 2\alpha_2} \right)^2$$

従って、 $\alpha_1 \gg \alpha_2$ の条件では、 $\delta^2 = 1$ となり、 ρ_v は $1/3$ となる。

【0066】実施例1で得たポリ(キノリン-5, 8-ジイル)及び実施例2で得たポリ(キノリン-4, 7-ジイル)重合体についての ρ_v の値はそれぞれ $\rho_v \geq 0.33$, $\rho_v \leq 0.01$ の値を示した。このように、ポリ(キノリン-5, 8-ジイル)の ρ_v が非常に大きい事実は、高分子主鎖に沿っての分極率(α_1)が非常に大きいことを示しており、ポリマーの構造が剛直な線状であることを示している。これに対し、ポリ(キノリン-4, 7-ジイル)の ρ_v が非常に小さい事実は、重合体の長軸方向の分極率(α_1)と短軸方向の分極率(α_2)に差が殆どないことを示しており、ポリマーの構造がランダムコ

イル状であることしめしている。尚、 ρ_v の測定はいずれも重合体のギ酸溶液について行った。

【0067】実施例7

実施例4で得たポリ(イソキノリン-1, 4-ジイル)重合体のクロロホルム溶液を白金板上にひろげ、クロロホルムを蒸発法により除くことにより重合体のフィルムを得た。この重合体フィルムについて 0.1mol/l の $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ を含むアセトニトリル溶液中でサイクリックボルタモグラムを測定した。その結果、当該重合体は、 Ag/Ag^+ に対して約 -2.1V でドーピングされ、逆方向の掃引においては約 -2.0V (Ag/Ag^+ に対しての電位)で脱ドーピングされることが分かった。ドーピングに際しては重合体の色は、淡黄色から赤紫色に変色し、脱ドーピングでは逆の変色が見られた。このような、電気化学的挙動及び変色現象は、本発明の重合体が電気化学的に活性で、バッテリー用電極及びエレクトロクロミズムを示す材料として使用可能なことを示している。

【0068】また、本発明のポリ(イソキノリン-1, 4-ジイル)重合体で得られたドーピング、脱ドーピング電位は、ポリ(ピリジン-2, 5-ジイル)で得られる電位とほぼ同じ値であった。ポリ(ピリジン-2, 5-ジイル)はこの電位でn型にドーピングされる代表的な化合物であり、また本発明の重合体はポリ(ピリジン-2, 5-ジイル)と基本的に類似の π 共役系を持つので、上記電気化学的ドーピングにおいてもn型へのドーピングが起こっているものと考えられる。また、本発明のポリ(イソキノリン-1, 4-ジイル)重合体を、ソジウムナフタリド(ナフタレンとナトリウムの反応物)を含む溶液に浸すと、淡黄色から紫ないし赤紫色へと変色し、電気化学的ドーピングにおける場合と同様の色の変化が見られた。生成したポリ(イソキノリン-1, 4-ジイル)重合体とナトリウムイオンの付加体を加圧下、圧縮成形して得られた固形物は、室温において $1.8 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ (ジーメンズ・毎センチメートル)の導電性を有する半導体であることが分かった。ソジウムナフタリドは π 共役系高分子をn型にドーピングさせる代表的な化合物であり、上記電気化学的ドーピングと同様n型ドーピングが起こっているものと考えられる。

【0069】

【発明の効果】本発明のポリ(イソ)キノリンジイル重合体は、耐熱性を有し、有機溶媒に可溶であるから、適宜な有機溶媒に溶かして得られる溶液を利用して繊維、フィルム等への乾式成形が可能である。又、その構造によって偏光解消度、電気化学的酸化還元電位をコントロールすることができるなど、従来のポリアリーレンにない優れた特性を有する。

【0070】又、本発明の方法によれば、脱離基であるハロゲン基の結合位置によりモノマーの結合位置を正確に決めることが出来、結合位置が異なる種々のポリ(イソ)キノリン類を随意に合成することができる。即ち、

5, 8-ジブロモキノリン、4, 7-ジクロロキノリン、1, 4-ジブロモイソキノリンおよび5, 8-ジブロモイソキノリンより前記実施例1の方法に準じてそれぞれ得た重合体 (a), (b), (c) 及び (d) のIRスペクトルを図1に示す。いずれも縮合複素環であるキノリン環およびイソキノリン環に特有の吸収が見られるが、C-H面外変角振動及び環伸縮振動に基づく吸収ピークは僅かずつ異なる。これらの吸収ピークはそれぞれのモノマーのスペクトルと良い一致を示した。又、得ら

れたポリマーはいずれもギ酸やクロロホルム等に可溶であり、各ポリマーの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでは7-10ppmにキノリン及びイソキノリン環プロトンのピークが観測された。又、 $^{13}\text{C-NMR}$ でも、120-160 ppmにキノリン環及びイソキノリン環カーボンのピークが観察された。図2にポリ(キノリン-4, 7-ジイル)の $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルを示す。これらの結果から、結合位置を制御したポリ(イソ)キノリン類が得られることが分かる。